

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 512 051

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16314

(54) Masses de contact pour la désulfuration de charges d'hydrocarbures et procédé de désulfuration utilisant de telles masses.

(51) Classification internationale (Int. CL³). C 10 G 25/02; B 01 J 39/20.

(22) Date de dépôt..... 26 août 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 4-3-1983.

(71) Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE. — FR.

(72) Invention de : Alain Muller.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

- 1 -

La présente invention concerne des masses de contact pour la désulfuration de charges d'hydrocarbures. Elle concerne plus particulièrement la désulfuration de charges d'hydrocarbures contenant des quantités faibles de composés soufrés et, notamment, de celles contenant
5 moins de 1000 p.p.m, exprimé en soufre élémentaire, de composés soufrés.

Les charges d'hydrocarbures, telles que celles provenant de la distillation du pétrole brut, sont de
10 façon habituelle désulfurées, en présence d'hydrogène, par mise en contact avec un catalyseur d'hydrogénation. Des catalyseurs utilisés de façon usuelle sont constitués par des métaux des Groupes VIA et VIII, tels que le molybdène et le cobalt, déposés sur des supports en
15 oxyde minéral réfractaire comme l'alumine.

Le soufre contenu dans la charge est transformé en hydrogène sulfuré, qui est ensuite séparé de la charge par des moyens classiques. Bien que de tels procédés puissent permettre d'obtenir des charges d'hydrocarbures
20 ne contenant plus que quelques p.p.m, exprimé en soufre élémentaire, de composés soufrés, cette concentration est encore trop élevée, dans certains cas, pour l'utilisation ultérieure de ces charges d'hydrocarbures.

C'est le cas notamment pour les charges d'hydrocarbures provenant de la distillation du pétrole brut sous
25 pression atmosphérique et destinées à alimenter les unités de reformage catalytique pour la production d'essences d'indice d'octane élevé. Il est bien connu que les catalyseurs de reformage, à base généralement de platine déposé sur de l'alumine, sont facilement empoisonnés par le soufre. Il est donc nécessaire d'éliminer
30 aussi parfaitement que possible le soufre contenu dans les charges des unités de reformage.

Il est déjà connu d'utiliser dans ce but des masses de contact composées d'un oxyde d'un métal comme le
35 cuivre, déposé sur de l'alumine, pour désulfurer de telles charges (voir, par exemple, le brevet US N° 4. 113. 606).

- 2 -

La Demanderesse a trouvé un nouveau moyen pour désulfurer des charges d'hydrocarbures.

Le but de la présente invention est donc la désulfuration aussi complète que possible de charges d'hydrocarbures.

A cet effet, l'invention a pour objet des masses de contact pour la désulfuration d'une charge d'hydrocarbures, caractérisées en ce qu'elles comprennent un support constitué par une résine échangeuse d'ions contenant au moins un élément du groupe II B de la classification périodique des éléments.

Dans cet objet de l'invention et dans la suite de la présente description, on entend par résine échangeuse d'ions un haut polymère ayant la propriété d'échanger des ions qu'il contient avec d'autres ions provenant d'une solution.

Les résines échangeuses d'ions sont des composés macromoléculaires polyélectrolytiques contenant des groupements ionisables et constituant un ion géant associé à des ions mobiles de charge opposée.

Les résines sont considérées comme anioniques, si elles sont capables de fixer des ions chargés négativement, et cationiques, si elles sont capables de fixer des ions chargés positivement.

Cette capacité dérive de l'existence dans la résine de groupements tels que $-SO_3H$, dans le cas des résines cationiques, ou $-CH_2 - N - (CH_3)_3 OH$ dans le cas des résines anioniques.

Parmi les résines utilisables dans le procédé selon l'invention, on peut citer, par exemple, les résines cationiques comme les copolymères sulfonés du styrène et du divinylbenzène ou les copolymères de l'acide méthacrylique et du styrène.

Les masses de contact selon l'invention peuvent contenir de 0,5 à 50 % en poids et, de préférence, de 3 à 30 % en poids, rapporté au poids total de la masse de contact, d'au moins un élément du groupe II B.

- 3 -

Cet élément peut être, en particulier, le zinc ou le cadmium.

Les masses de contact selon l'invention peuvent contenir, en outre, au moins un élément choisi dans le
5 groupe constitué par les éléments des groupes IB et VIII de la classification périodique, dans les mêmes proportions que l'élément du groupe IIB.

La préparation de la masse de contact se fait par fixation sur la résine cationique de l'élément du groupe
10 IIB par mise en contact de la résine avec une solution d'un sel dudit élément.

La résine sur laquelle est fixé l'élément du groupe IIB est ensuite rincée, puis séchée.

Comme indiqué précédemment, les masses de contact
15 selon l'invention sont particulièrement utiles pour la désulfuration des charges de reformage contenant moins de 1000 p.p.m, exprimé en soufre élémentaire, de composés soufrés.

Les conditions opératoires dans lesquelles peuvent
20 être utilisées les masses de contact selon l'invention sont les suivantes :

- température : comprise entre 0 et 300°C,
- pression : comprise entre 1 et 50 bars,
- vitesse spatiale horaire de la charge (volume de
25 liquide passant par heure sur une unité de volume de masse de contact) : comprise entre 1 et 30.

L'exemple qui suit, et qui n'a aucun caractère limitatif, concerne la préparation de masses de contact A et B, selon l'invention, et des essais de désulfuration à
30 l'aide des masses de contact préparées.

Exemple

PREPARATION DES MASSES DE CONTACT

On prépare les masses de contact à partir d'une résine composée d'un copolymère de styrène et de divi-
35 nylbenzène sulfoné et comportant donc des groupements fonctionnels $\text{SO}_3^- \text{H}^+$.

La capacité d'échange de cette résine, en millié-

- 4 -

quivalents par gramme, est de 5.

Sa surface spécifique est de 50 m^2 par gramme, son volume de pore de $0,35 \text{ cm}^3$ par gramme et le diamètre de ses pores de 200 à 600 Angströms.

- 5 Avant sa mise en contact avec une solution de sel d'un élément du groupe IIB, la résine est conditionnée. Elle subit pour cela une série d'opérations :
- lavage à l'eau, puis à l'alcool ;
 - échange à l'aide d'une solution de soude normale,
 - 10 suivi d'un rinçage à l'eau ;
 - échange à l'aide d'une solution normale d'acide chlorhydrique, suivi d'un rinçage à l'eau ;
 - lavage à l'alcool éthylique ;
 - séchage à 60°C .
- 15 On prend ensuite 40 g de résine, que l'on échange deux fois par des quantités stoechiométriques à la capacité d'échange, par circulation pendant 5 heures, puis en régime statique pendant 48 heures, à l'aide d'une solution $\frac{\text{M}}{5}$ d'un nitrate de zinc ou de cadmium.
- 20 Après essorage, on rince au méthanol, puis on sèche la résine pendant 72 heures à 60°C .
- On obtient ainsi :
- une masse A, contenant 15 % en poids de zinc,
- et
- 25 - une masse B, contenant 4 % en poids de cadmium.

ESSAIS DE DESULFURATION

L'activité désulfurante des masses de contact A et B ainsi préparées, est testée dans des essais de désulfuration.

- 30 Cette activité est testée dans un réacteur, en phase liquide et en l'absence d'hydrogène, sur une charge d'hydrocarbures constituée par une essence dont le point initial d'ébullition est de 70°C et le point final de 175°C et dont la masse volumique est égale à $0,73 \text{ g/ml}$.
- 35 Cette essence contient 100 p.p.m de soufre, sous forme notamment de mercaptans et de thioéthers.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- 5 -

- volume du réacteur : 30 cm^3 ,
 - volume de la masse de contact : 25 cm^3 ,
 - température : 100°C ,
 - pression : 1 bar,
- 5 - vitesse spatiale horaire de la charge : 8.

On mesure l'activité stationnaire, qui est l'activité relevée au bout de 8 heures de traitement de la charge, au temps correspondant à une mise en régime stable de la masse désulfurante. Ce palier traduit une

10 absence de vieillissement.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Masse	Taux de désulfuration en % en poids (activité stationnaire au bout de 8 heures)
A	61
B	57

Ces résultats montrent bien l'efficacité des masses de contact selon l'invention pour la désulfuration de charges d'hydrocarbures.

- 6 -

REVENDICATIONS

- 1.- Masses de contact pour la désulfuration d'une charge d'hydrocarbures, caractérisées en ce qu'elles comprennent un support constitué par une résine échangeuse d'ions contenant au moins un élément du Groupe IIB de la classification périodique des éléments.
- 2.- Masses de contact selon la revendication 1, caractérisées en ce que la résine est une résine cationique.
- 3.- Masses de contact selon la revendication 2, caractérisées en ce que la résine est choisie dans le groupe constitué par les copolymères sulfonés du styrène et du divinylbenzène et les copolymères de l'acide méthacrylique et du styrène.
- 4.- Masses de contact selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,5 à 50 % en poids et, de préférence, de 3 à 30 % en poids, rapporté au poids total de la masse, de l'élément du groupe IIB.
- 5.- Masses de contact selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que l'élément du groupe IIB est le zinc.
- 6.- Masses de contact selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que l'élément du groupe IIB est le cadmium.
- 7.- Masses de contact selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes IB et VIII de la classification périodique des éléments.
- 8.- Masses de contact selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre de 0,5 à 50 % en poids et, de préférence, de 3 à 30 % en poids d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes IB et VIII de la classification périodique.
- 9.- Procédé de désulfuration d'une charge d'hydrocarbures, notamment d'une charge contenant moins de

- 7 -

1000 p.p.m, exprimé en soufre élémentaire, de composés soufrés, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on met en présence, à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 1 et 50 bars et à une

5 vitesse spatiale horaire de la charge comprise entre 1 et 30, ladite charge et une masse de contact selon l'une des revendications 1 à 8.